

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTVEREINS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/053036 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11C 3/00, (74) Anwalt: MEYER-DULHEUER, Karl-Hermann; Metz-
C10L 1/02 zlerstrasse 27, 60594 Frankfurt am Main (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010550 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
23. September 2003 (23.09.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 57 215.1 7. Dezember 2002 (07.12.2002) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): LURGI AG [DE/DE]; Lurgiallee 5, 60295 Frankfurt
am Main (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖNSCH, Rudolf
[DE/DE]; Tuchbleide 3, 55130 Mainz-Laubenheim (DE).
KASTL, Wolfgang [DE/DE]; Strackgasse 8a, 63075
Offenbach am Main (DE). MITSCHKE, Peter [DE/DE];
Tannenstrasse 6, 63477 Maintal (DE). SAFT, Helmut
[DE/DE]; Mittelstrasse 1, 61194 Niedertal (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING THE LONG TERM STABILITY OF BIODIESEL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER LANGZEITSTABILITÄT VON BIODIESEL

(57) Abstract: Disclosed is a method for improving the long term stability of biodiesel, wherein the raw ester formed by transesterification of a vegetal or animal fat or oil with methanol is intensively post-treated with a strong acid and a complexing agent and the ester layer separated from the emulsion thus formed undergoes thorough water washing and is subsequently dried.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel beschrieben, bei dem der durch Umesterung eines pflanzlichen oder tierischen Fettes oder Öls mit Methanol gebildete Rohester mit einer starken Säure und einem Komplexbildner intensiv nachbehandelt und die aus der dabei gebildeten Emulsion abgetrennte Esterschicht einer gründlichen Wasserwäsche unterworfen und anschließend getrocknet wird.

WO 2004/053036 A1

5 Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel

10 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren für die Herstellung von verbessertem Biodiesel aus Fetten und Ölen, insbesondere aus Ölsaaten, aus denen das Öl durch Pressen oder durch Lösemittlextraktion gewonnen wurde, sowie aus Altfett (yellow grease).

15 Bekannt ist, dass Biodiesel durch Umesterung von nativen Glycerinestern, in Europa vor allem aus Rapsöl, mit Methanol unter Einsatz von entweder sauren (p-Toluolsulfonsäure) oder basischen Katalysatoren, wie zum Beispiel KOH, NaOH oder Natriummethylat gewonnen wird. Dabei kommen sowohl Batch-Verfahren als auch kontinuierliche Verfahren zum Einsatz.

20

Die zur Gewinnung von Biodiesel eingesetzten pflanzlichen und tierischen Rohöle enthalten stets einen Anteil an freien Fettsäuren und Schleimstoffen, die bei der basenkatalysierten Umesterung zu einem höheren Katalysatorverbrauch durch Verseifung der freien Fettsäuren führen, welche dann über die Glycerinphase ausgetragen werden. Die Schleimstoffe im Rohöl führen bei der direkten Umesterung zu stabilen Emulsionen, die die Trennung von Ester- und Glycerinphase negativ beeinflussen. Daher werden vorzugsweise entsäuerte und entschleimte Öle mit einem Gehalt an freien Fettsäuren $< 0,1\%$ und einem Phosphorgehalt < 20 ppm für die Produktion von Biodiesel eingesetzt. Ein für die Umsetzung eines pflanzlichen oder tierischen Öls oder Fettes mit Methanol oder Ethanol und einem alkalischen Katalysator besonders geeignetes Verfahren ist in der deutschen Patentanmeldung DE 41 23 928 beschrieben, bei dem man mit mindestens zwei Umsetzungstufen arbeitet, wobei jede Umsetzungstufe einen Mischreaktor und einen Abscheider zur Abtrennung einer leichten, esterreichen Phase von einer schweren glycerinreichen Phase aufweist.

25

30

35

- 5 Komplexbildner intensiv nachbehandelt und die aus der dabei gebildeten Emulsion abgetrennte Esterschicht einer gründlichen Wasserwäsche unterworfen und anschließend getrocknet wird.

- 10 Zweckmäßigerweise erfolgt die Nachbehandlung des Biodiesels bei Temperaturen zwischen 25 und 60°C unter Verwendung eines mechanischen Intensiv-Vermischers.

- 15 Als starke Säuren werden erfindungsgemäße vor allem Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure und als Komplexbildner EDTA oder Zitronensäure eingesetzt.

- 20 Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die aus dem blanken Biodiesel nachträglich ausfallenden Flocken organischer Natur sind und aus Stoffen bestehen, die normalerweise im Fettsäuremethylester, also dem Biodiesel, gelöst sind. Es kann sich hierbei um Salze langkettiger Fettsäuren, Wachse oder Restschleimstoffe handeln. Diese gelösten Verbindungen sind nach erfolgter Umesterung durch Einsatz von Zentrifugen oder Filtern bei der Aufarbeitung des Rohbiodiesels mechanisch nicht mehr abtrennbar. Auch eine Waschung des Rohmethylesters mit Zentrifugen oder Waschkolonnen vermag diese gelösten und in so geringen Mengen vorliegenden organischen Verbindungen, dass sie analytisch kaum mehr nachweisbar sind, nicht mit Sicherheit aus der Esterphase in die Waschwasserphase zu überführen. Erst bei Anwesenheit eines „Kristallisationskeimes“, an den sich die gelösten und im Ester feinst verteilten Verbindungen anlagern können, kommt es in Abhängigkeit von der Zeit zu einer sichtbaren Flockenbildung.

- 35 Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel kann es also nicht sein, die sich anlagernden, in der Esterphase echt gelösten organischen Verbindungen zu entfernen, sondern die Spuren an „Kristallisationskeimen“ zu beseitigen. Dies können ein- oder mehrwertige Kationen, Restseifen von Fettsäuren mit mehrwertigen Kationen, Komplexe aus an- und organischen Verbindungen oder Phosphatide, also Schleimstoffe, sein.

5 Der so vorgereinigte Ester wird dann einer anschließenden Wasserwäsche zugeführt. Diese Wasserwäsche kann in einem Rührkessel oder einer Zentrifuge oder in einer Waschkolonne mit Gegenstromprinzip erfolgen. Ganz besonders bewährt hat sich allerdings eine Intensivwäsche mit dem Ultraturax-Inline-Mischer.

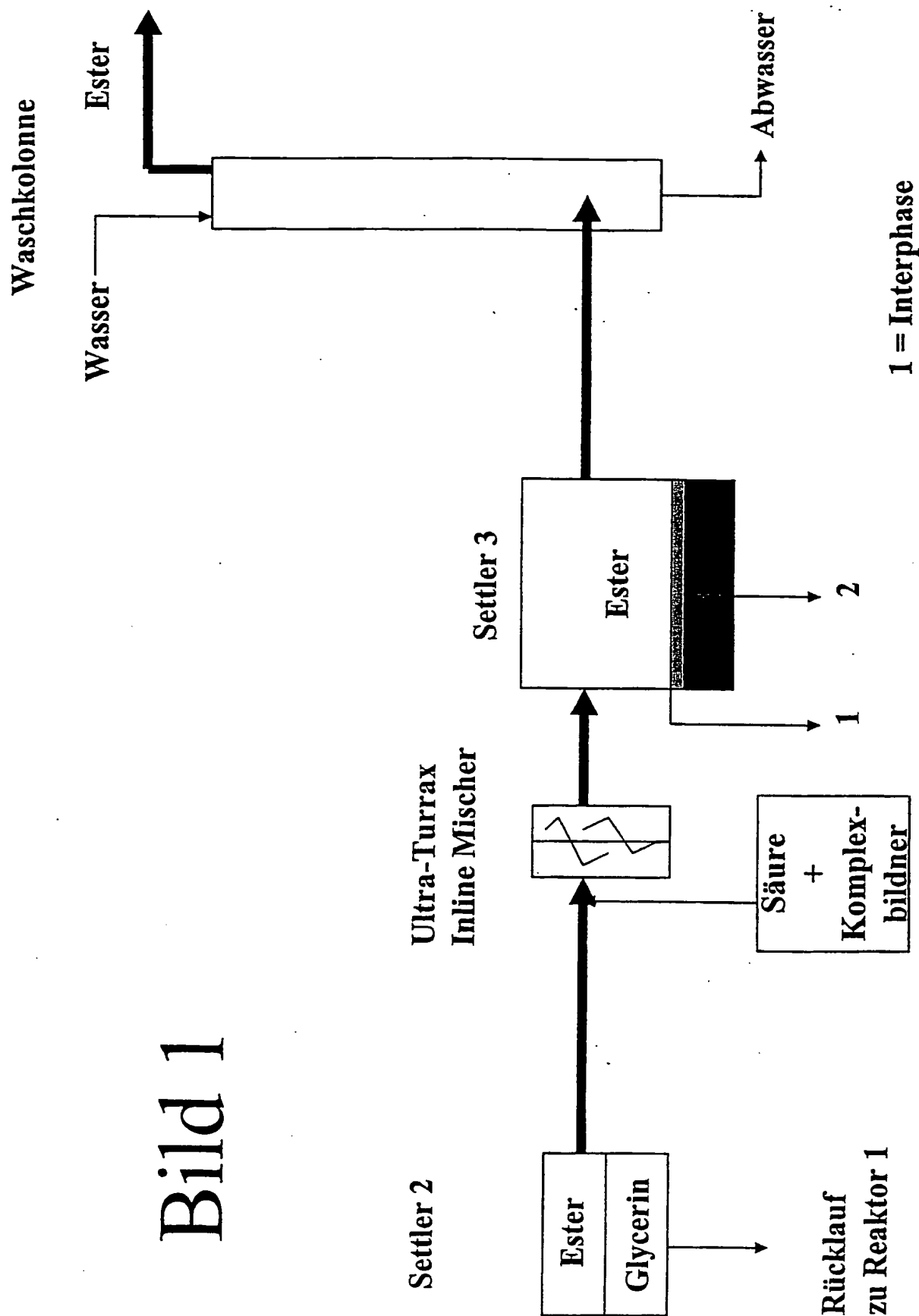
10

Der so gewonnene, gereinigte Biodiesel ist praktisch von allen Kondensations- und Kristallisationskeimen sowie Schleimstoffen und Eisenverbindungen befreit und hat eine so hervorragende Langzeitstabilität, dass auch nach Trocknen des Biodiesels zur Entfernung der restlichen Wasserspuren bei Langzeitlagerung-
15 keinerlei Trübung oder Flockenbildung eintritt.

Überraschend ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren außerdem, dass der Einsatz eines Intensivmischers in kürzester Zeit zu einer Spaltung der Seifen durch starke Säuren führt, und dass außerdem in Gegenwart von starker Säure,
20 Alkohol und Wasser die noch im Ester befindlichen Phosphatide und Eisenverbindungen aus der organischen Phase herausgelöst und in die schwere, wässrige Phase und in die Interphase überführt werden. Zur Abtrennung dieser Verunreinigungen hat sich die Kombination eines Intensivmischers mit nachgeschaltetem Settler hervorragend bewährt, während beim Einsatz einer Zentrifuge
25 die phosphatidhaltige Interschicht nicht sicher vom Ester abtrennbar war.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es somit in äußerst einfacher Weise, die Langzeitstabilität von Biodiesel erheblich zu erhöhen, so dass Trübungen und Flockenbildungen, gänzlich vermieden werden können und damit
30 die beim Einsatz von Biodiesel bisher äußerst störende Verstopfung von Poren und Filtern unterbunden werden kann.

Bild 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/10550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11C3/00 C10L1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11C C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 249 463 A (BIO ENERGY TECHNOLOGY LTD) 16 December 1987 (1987-12-16) column 2, last paragraph; claim 1; figure 1; example 1 column 4, paragraph 2 - paragraph 6 ---	1-5
X	FR 2 560 210 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 30 August 1985 (1985-08-30) page 2, line 20 -page 3, line 22; claims 1,2,8,11 ---	1,2,4
X	FR 996 608 A (INST RECH S POUR LES HUILES DE) 24 December 1951 (1951-12-24) claims 1-3 ---	1,2,4
A	GB 2 090 613 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 14 July 1982 (1982-07-14) page 4, line 11-26 ---	1,5
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 2004

Date of mailing of the international search report

20/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gilliquet, J-N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10550

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0249463	A	16-12-1987	AU 7514487 A WO 8707632 A1 CN 87104580 A EP 0249463 A2	11-01-1988 17-12-1987 27-01-1988 16-12-1987
FR 2560210	A	30-08-1985	FR 2560210 A1	30-08-1985
FR 996608	A	24-12-1951	NONE	
GB 2090613	A	14-07-1982	FR 2497222 A1 FR 2498622 A1 BR 8108559 A DE 3150988 A1 OA 6976 A BR 8108111 A BR 8108488 A DE 3149170 A1 DE 3150989 A1 GB 2090611 A ,B GB 2090612 A ,B OA 6982 A OA 6975 A	02-07-1982 30-07-1982 19-10-1982 05-08-1982 31-07-1983 21-09-1982 19-10-1982 29-07-1982 05-08-1982 14-07-1982 14-07-1982 31-08-1983 31-07-1983
US 6440057	B1	27-08-2002	AT 199097 A WO 9926913 A1 AT 218531 T AU 741892 B2 AU 1326299 A BG 104444 A BR 9815003 A CA 2311400 A1 CN 1117063 B DE 59804365 D1 DK 1034160 T3 EA 2043 B1 EE 200000302 A EP 1034160 A1 ES 2178282 T3 HK 1030929 A1 HR 20000428 A1 HU 0100416 A2 JP 2001524553 T NO 20002570 A NZ 504648 A PL 341110 A1 PT 1034160 T SI 1034160 T1 SK 7722000 A3 TR 200001488 T2 US 2002013486 A1	15-12-1999 03-06-1999 15-06-2002 13-12-2001 15-06-1999 31-01-2001 03-10-2000 03-06-1999 06-08-2003 11-07-2002 14-10-2002 24-12-2001 15-06-2001 13-09-2000 16-12-2002 11-04-2003 30-04-2001 28-06-2001 04-12-2001 19-07-2000 01-02-2002 26-03-2001 31-10-2002 31-10-2002 12-09-2000 21-12-2001 31-01-2002

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 03/10550

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11C3/00 C10L1/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11C C10L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 249 463 A (BIO ENERGY TECHNOLOGY LTD) 16. Dezember 1987 (1987-12-16) Spalte 2, letzter Absatz; Anspruch 1; Abbildung 1; Beispiel 1 Spalte 4, Absatz 2 - Absatz 6	1-5
X	FR 2 560 210 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 30. August 1985 (1985-08-30) Seite 2, Zeile 20 -Seite 3, Zeile 22; Ansprüche 1,2,8,11	1,2,4
X	FR 996 608 A (INST RECH S POUR LES HUILES DE) 24. Dezember 1951 (1951-12-24) Ansprüche 1-3	1,2,4
A	GB 2 090 613 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 14. Juli 1982 (1982-07-14) Seite 4, Zeile 11-26	1,5
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Januar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gilliquet, J-N

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10550

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0249463	A	16-12-1987	AU 7514487 A 11-01-1988
		WO 8707632 A1 17-12-1987	
		CN 87104580 A 27-01-1988	
		EP 0249463 A2 16-12-1987	
FR 2560210	A	30-08-1985	FR 2560210 A1 30-08-1985
FR 996608	A	24-12-1951	KEINE
GB 2090613	A	14-07-1982	FR 2497222 A1 02-07-1982
		FR 2498622 A1 30-07-1982	
		BR 8108559 A 19-10-1982	
		DE 3150988 A1 05-08-1982	
		OA 6976 A 31-07-1983	
		BR 8108111 A 21-09-1982	
		BR 8108488 A 19-10-1982	
		DE 3149170 A1 29-07-1982	
		DE 3150989 A1 05-08-1982	
		GB 2090611 A ,B 14-07-1982	
		GB 2090612 A ,B 14-07-1982	
		OA 6982 A 31-08-1983	
		OA 6975 A 31-07-1983	
US 6440057	B1	27-08-2002	AT 199097 A 15-12-1999
		WO 9926913 A1 03-06-1999	
		AT 218531 T 15-06-2002	
		AU 741892 B2 13-12-2001	
		AU 1326299 A 15-06-1999	
		BG 104444 A 31-01-2001	
		BR 9815003 A 03-10-2000	
		CA 2311400 A1 03-06-1999	
		CN 1117063 B 06-08-2003	
		DE 59804365 D1 11-07-2002	
		DK 1034160 T3 14-10-2002	
		EA 2043 B1 24-12-2001	
		EE 200000302 A 15-06-2001	
		EP 1034160 A1 13-09-2000	
		ES 2178282 T3 16-12-2002	
		HK 1030929 A1 11-04-2003	
		HR 20000428 A1 30-04-2001	
		HU 0100416 A2 28-06-2001	
		JP 2001524553 T 04-12-2001	
		NO 20002570 A 19-07-2000	
		NZ 504648 A 01-02-2002	
		PL 341110 A1 26-03-2001	
		PT 1034160 T 31-10-2002	
		SI 1034160 T1 31-10-2002	
		SK 7722000 A3 12-09-2000	
		TR 200001488 T2 21-12-2001	
		US 2002013486 A1 31-01-2002	